THÈSE

PRÉSENTÉE

A L'UNIVERSITÉ LOUIS PASTEUR
STRASBOURG

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Pierre LEMARECHAL
INGÉNIEUR ENSCS

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA DYNAMIQUE CONFORMATIONNELLE DES MACROMOLÉCULES EN SOLUTION PAR SPECTROMÉTRIE ULTRASONORE

Soutenue le 4 OCT. 1971 devant la Commission d'Examen:

MM.	R. CERF	Président
	G. WEILL	Examinateur
	R. SIESTRUNCK	Invité

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550020_0003

THÈSE

PRÉSENTÉE

A L'UNIVERSITÉ LOUIS PASTEUR
STRASBOURG

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Pierre LEMARECHAL
INGÉNIEUR ENSCS

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA DYNAMIQUE CONFORMATIONNELLE DES MACROMOLÉCULES EN SOLUTION PAR SPECTROMÉTRIE ULTRASONORE

Soutenue le 1971 devant la Commission d'Examen:

MM.	R. CERF	Président
	G. WEILL	Examinateur
	R. SIESTRUNCK	Invité

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

UNIVERSITE LOUIS PASTEUR

STRASBOURG

Président : Professeur G. OURISSON
Vice-Présidents : Professeur A. CHAUMONT
Professeur G. LAUSTRIAT
Secrétaire Général : G. KIEHL

PROFESSEURS ET MAITRES DE CONFERENCES DES U.E.R.
RESPONSABLES DES DOCTORATS ès-SCIENCES.

Doyens Honoraires : A.KIRRMANN, P.LACROUTE, H.J.MARESQUELLE, J.H.VIVIEN, G.MILLOT.

Professeurs Honoraires : P.DE BEAUCHAMP, L.BOISSELET, H.CARTAN, G.CERF, C.CHABAUTY, A.CHRETIEN, J.DENY CH.EHRESMANN, M.FRECHET, Mle S.GILLET, A.HEE, R.HOCART, A.KIRRMANN, G.LEMEE, P.L'HERITIER, A.LICHNEROWICZ, H.J.MARESQUELLE, L.NEEL, Ch.SADRON, F.TERROINE, H.VILLAT, H.WEISS, Et.WOLFF, J.YVON.

Maître de Conférences Honoraire : R.WEIL

Professeurs :

H.FORESTIER	T.	Chimie générale
J.ROTHE	T.	Physique du Globe
P.LACROUTE	T.	Astronomie
J.H.VIVIEN	T.	Zoologie et Embryologie expérimentale
A.MAILLARD	T.	Physicochimie du pétrole
S.GORODETZKY	T.	Physique générale et Physique nucléaire
L.SACKMANN	T.	Mécanique des Fluides
J.BYE	T.	Chimie Physique
Mle M.PEREY	T.	Chimie nucléaire
S.GOLDSZTAUB	T.	Minéralogie et Pétrographie
P.JOLY	T.	Biologie générale
H.BENOIT	T.	Physicochimie macromoléculaire
P.CUER	T.	Physique générale et Physique corpusculaire
G.MILLOT	T.	Géologie et Paléontologie

R.LECOLAZET	T.T.P.	Physique du Globe
H.SAUCIER	T.T.P.	Minéralogie
R.ROHMER	T.	Chimie minérale
Mle A.GAGNIEU	T.T.P.	Botanique
S.NIKITINE	T.	Physique générale
F.STUTINSKY	T.	Physiologie générale
B.WURTZ	T.T.P.	Chimie Biologique
J.BRENET	T.	Electrochimie
G.OURISSON	T.T.P.	Chimie
A.COCHE	T.T.P.	Physique nucléaire
R.CERF	T.	Physique générale
J.FRENKEL	T.T.P.	Mathématiques
A.DELUZARCHE	T.T.P.	Chimie
R.ARMBRUSTER	T.T.P.	Physique
A.ROCHE	T.T.P.	Physique du Globe
L.HIRTH	T.	Microbiologie
A.FUCHS	T.	Mécanique rationnelle
A.GALLMANN	T.T.P.	Physique
P.MIALHE	T.T.P.	Physiologie animale
J.P.EBEL	T.	Chimie biologique
J.PARROD	T.T.P.	Chimie
Mme D.MAGNAC	T.T.P.	Physique
M.DAUNE	P.S.C.	Physique
J.P.ADLOFF	T.T.P.	Chimie nucléaire
D.BERNARD	T.T.P.	Méthodes mathématiques de la physique
E.DANIEL	T.	Physique expérimentale
P.CHEVALLIER	T.	Physique
J.GREMILLARD	T.T.P.	Mécanique des Fluides
P.CARTIER	T.	Mathématiques
G.REEB	T.	Topologie
J.WUCHER	P.S.C.	Physique
Mme BRINI	T.T.P.	Chimie
H.DURANTON	T.T.P.	Botanique
R.WEISS	T.T.P.	Chimie
P.FEDERLIN	T.T.P.	Chimie
J.P.SCHWING	T.T.P.	Chimie
M.SIESKIND	P.S.C.	Physique
G.MONSONEGO	T.	Physique théorique
P.GABRIEL	T.T.P.	Mathématiques
C.WIPPLER	T.	Physicochimie des Hauts Polymères Industriels
P.A.MEYER	T.T.P.	Mathématiques
G.WEILL	P.S.C.	Physique
A.CLAUSS	P.S.C.	Chimie
E.FOLLENIUS	P.S.C.	Zoologie
J.LUCAS	T.T.P.	Géologie
J.J.THIEBOLD	P.S.C.	Biologie animale
G.GLAESER	T.	Mathématiques
J.H.WEIL	P.S.C.	Chimie Biologique
D.FOATA	T.T.P.	Mathématiques
X.FERNIQUE	P.S.C.	Mathématiques
F.GAUTIER	P.S.C.	Physique

V.AVANISSIAN	T.	Analyse supérieure
F.LACROUTE	T.	Biologie végétale
J.P.EBERHART	P.S.C.	Minéralogie
J.M.LEHN	T.T.P.	Chimie
Cl.ROBERT	P.S.C.	Physique
F.BECKER	P.S.C.	Physique mathématique
M.KAROUBI	T.T.P.	Mathématiques
A.MIGNOT	P.S.C.	Mathématiques appliquées

Professeurs associés :

A.BANDERET (E.A.H.P.) - B.BENJAMINOV (Chimie) - E.DADE (Math.) H.DELLMANN (Physiol.) - H.HAKEN (Physique) - L.LEITE-LOPEZ (Physique) - M.VAN-REGENMORTEL (Botanique) - K.S.SPIEGLER (Chimie) - J.WALSCH (Math.) -

Maîtres de Conférences et Chargés d'Enseignement :

M.GOUNOT	Botanique
J.DEHAND	Chimie minérale
C.GODBILLON	Mathématiques
J.ROUX	Botanique
R.VOLTZ	Physique Théorique
A.MICHARD	Géologie
Y.BOULANGER	Chimie biologique
J.P.BRETAGNOLLE	Mathématiques
J.J.RIEHL	Chimie
Cl.DELLACHERIE	Mathématiques
M.GROSMANN	Physique
M.DAIRE	Chimie physique industr.et Sc. des Matériaux
G.DUNOYER de SEGONZAC	Géologie
E.BIANCO	Mathématiques
J.MARTINET	Mathématiques
J.P.JOUANOLOU	Mathématiques
Ph.ROPARTZ	Psycho-physiologie
Ph.RICHARD	Physiologie animale
G.SOLLADIE	Chimie organique
P.BENVENISTE	Physiologie végétale

Maîtres de Conférences associés :

P.FELLNER (Biochimie) - St.PINE (Chimie) -

Ce travail a été effectué au laboratoire d'Acoustique Moléculaire de l'Institut de Physique de Strasbourg , après avoir été commencé au Centre de Recherches sur les Macromolécules.

Monsieur le Professeur Roger CERF a dirigé mes recherches ; c'est grâce à ses conseils et à ses nombreuses suggestions que ce travail a pu être mené à terme. Je suis heureux de lui exprimer ici toute ma reconnaissance.

Je tiens à remercier Monsieur Jean CANDAU, pour les fructueuses discussions que nous avons eues, ainsi que Monsieur Jacques LANG, qui a aimablement mis à ma disposition des échantillons de polymères, et Monsieur Christian TONDRE, qui m'a communiqué les résultats de certaines de ses mesures.

Je suis également très redevable à Monsieur Pierre Louis WENDEL des conseils qu'il m'a donnés lors de la réalisation de la partie électronique de mon montage.

J'adresse enfin mes remerciements à tous ceux et celles qui m'ont assuré leur concours lors de ce travail, et spécialement à Messieurs Joseph KLEIN et Gilbert PISTER dont le dévouement et la patience constants me furent précieux.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION 1

CHAPITRE I : Description du dispositif expérimental 9

I. Electronique 13

II. Acoustique 21

III. Mécanique 27

CHAPITRE II : Résultats expérimentaux 29

a) Influence du mode de préparation et de la masse moléculaire 33

b) Influence de la concentration 35

c) Influence de la nature du solvant 39

d) Influence de la température 41

CHAPITRE III : Essai d'interprétation théorique 47

1) Détermination de l'enthalpie et de l'entropie de réaction 53

2) Détermination de la concentration des systèmes relaxants 55

3) Détermination des enthalpies et entropies d'activation 56

4) Discussion des résultats 57

CONCLUSION ET RESUME 63

BIBLIOGRAPHIE 69

Liste des principales notations

β_s	compressibilité adiabatique.
C_p	chaleur spécifique à pression constante.
T	température absolue.
V	volume molaire.
Θ	coefficient de dilatation cubique.
ΔV	volume de réaction.
ΔH	enthalpie de réaction.
ΔS	entropie de réaction.
ΔG	enthalpie libre de réaction.
$\Delta H_1, \Delta H_2$	enthalpies d'activation.
$\Delta S_1, \Delta S_2$	entropies d'activation.
$\Delta G_1, \Delta G_2$	enthalpies libres d'activation.
K	constante d'équilibre.
R	constante des gaz parfaits.
τ	temps de relaxation.
N , N_r	fréquence , fréquence de relaxation.
v	vitesse de propagation du son.
α	coefficient d'absorption de l'onde ultrasonore.
ρ	masse spécifique.
A	amplitude de relaxation.
λ	longueur d'onde.
c	concentration.
k , h	constante de Boltzmann, constante de Planck.
p	fréquence des systèmes relaxants.
ℓ	longueur d'un système relaxant.

INTRODUCTION

Depuis une vingtaine d'années, de nombreux travaux ont montré l'intérêt des méthodes ultrasonores pour l'étude des liquides et des solutions. En effet, les variations périodiques de température et de pression créées dans un liquide par le passage d'une onde ultrasonore peuvent provoquer selon le cas :

- des perturbations de l'équilibre entre les degrés de liberté de translation et les degrés de liberté internes (vibration, rotation),
- de l'équilibre entre des formes isomères,
- de l'équilibre entre monomère et dimère (ou polymères) dans les liquides associés,
- de l'organisation à longue distance dans les liquides hautement associés.

Ces perturbations permettent de mettre en évidence des mécanismes de relaxation à un ou plusieurs temps, caractéristiques des équilibres considérés.

C'est ainsi que des mesures d'absorption ultrasonore, dans les solutions de macromolécules en chaînes, ont montré l'existence d'une diminution de l'absorption ultrasonore entre 1 et 20 MHz lorsque la fréquence augmente [1][2][3][4]. Dès l'obtention des premiers résultats, il fut suggéré que des

changements de configuration des molécules, par isomérie de rotation, étaient à l'origine des observations [1].

Les premières mesures semblèrent montrer une diminution de l'absorption en fonction de la fréquence plus rapide que celle résultant d'un phénomène de relaxation, mais cet effet n'apparut pas dans la plupart des expériences ultérieures [5][6][7]. Les mesures furent interprétées, dès lors, comme résultant d'un phénomène de relaxation [7] ; ce point de vue a d'ailleurs été confirmé par des mesures de vitesse de propagation des ultrasons [8][9].

Notre travail constitue la continuation, et, dans une certaine mesure, l'aboutissement de ces études. Nous avons effectué, à l'aide d'une technique de mesure spécialement adaptée (chapitre I) une étude systématique du phénomène. Cette étude nous a conduit à une interprétation moléculaire satisfaisante, montrant que la relaxation est reliée aux changements de configuration locale des chaînes polymériques.

Nous allons tout d'abord rappeler quelques notions concernant la théorie de la relaxation.

Considérons donc un milieu fluide, dans lequel les molécules se trouvent sous deux formes A et B, d'énergies différentes. Ce système sera décrit par trois variables : la température T et la pression p, par exemple, d'une part, et d'autre

part le degré d'avancement y de la transformation $A \rightleftarrows B$. Les coefficients thermodynamiques sont décomposables en deux parties ; la compressibilité adiabatique β_s et la chaleur spécifique à pression constante C_p, notamment, s'écriront :

$$\beta_s = \beta_{s\infty} + \delta\beta_s \qquad \text{et} \qquad C_p = C_{p\infty} + \delta C_p \ ,$$

où $\beta_{s\infty}$ et $C_{p\infty}$ sont les coefficients à composition constante tandis que $\delta\beta_s$ et δC_p sont des incréments dus à l'évolution du système sous l'influence des variations de température et de pression. Ces quantités ont les valeurs suivantes :

$$\beta_{s\infty} = -\frac{1}{V}\cdot\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{s,y} \ , \qquad \delta\beta_s = -\frac{1}{V}\cdot\left(\frac{\partial V}{\partial y}\right)_{s,p}\cdot\left(\frac{\partial y}{\partial p}\right)_s \ ,$$

$$C_{p\infty} = T\cdot\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{p,y} \ , \qquad \delta C_p = T\cdot\left(\frac{\partial S}{\partial y}\right)_{p,T}\cdot\left(\frac{\partial y}{\partial T}\right)_p \ . \qquad (1)$$

Un calcul classique [10] conduit à la relation :

$$\delta\beta_s = \frac{VT\Theta^2}{C_p C_{p\infty}}\cdot\delta C_p\cdot\left[1 - \frac{\Delta V}{\Delta H}\cdot\frac{C_p}{V\Theta}\right]^2 \ ,$$

où V est le volume molaire et Θ le coefficient de dilatation cubique ; $\Delta V = \left(\frac{\partial V}{\partial y}\right)_{p,T}$ et $\Delta H = T\cdot\left(\frac{\partial S}{\partial y}\right)_{p,T}$ sont respectivement le volume et l'enthalpie de réaction.

Selon (1) nous avons par ailleurs :

$$\delta C_p = T\cdot\left(\frac{\partial S}{\partial y}\right)_{p,T}\cdot\left(\frac{\partial y}{\partial T}\right)_p = \Delta H\cdot\left(\frac{\partial y}{\partial T}\right)_p \ , \qquad (2)$$

si n_A et n_B sont les populations des états A et B nous aurons de plus :

$$n_A + n_B = 1 \ ,$$

$$n_B/n_A = K = \exp(-\Delta G/RT) \ ,$$

où K est la constante d'équilibre, ΔG l'enthalpie libre de réaction, et R la constante des gaz parfaits. Posons $y = n_B$, il vient alors :

$$y = \frac{K}{1+K} \qquad \text{et} \qquad \left(\frac{\partial y}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{(1+K)^2} \cdot \left(\frac{\partial K}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta H}{RT^2} \cdot \frac{K}{(1+K)^2} \ ,$$

donc :

$$\delta C_p = \frac{(\Delta H)^2}{RT^2} \cdot \frac{K}{(1+K)^2} \qquad (3)$$

et

$$\delta \beta_s = \frac{V\theta^2}{C_p \, C_{p\infty}} \cdot \left[1 - \frac{\Delta V}{\Delta H} \cdot \frac{C_p}{V\theta}\right]^2 \cdot \frac{(\Delta H)^2}{RT} \cdot \frac{K}{(1+K)^2} \qquad (4)$$

Ces relations ne sont valables que si les perturbations sont suffisamment lentes pour que le système soit à chaque instant en équilibre. Nous allons maintenant introduire la notion de temps de relaxation, qui caractérise la vitesse d'évolution du système. Pour l'équilibre déjà envisagé appelons respectivement k_{12} et k_{21} les constantes de vitesse des réactions $A \rightarrow B$ et $B \rightarrow A$. Nous supposerons que ces grandeurs restent constantes si les perturbations apportées à l'équilibre sont faibles, nous aurons donc :

$$\dot{y} = k_{12} \cdot (1-y) - k_{21} \cdot y \qquad .$$

A l'équilibre $\dot{y} = 0$ et $y = y_o$, d'où :

$$\dot{y} = - (k_{12} + k_{21}) \cdot (y - y_o) \quad . \qquad (5)$$

La quantité $(k_{12} + k_{21})$ traduit donc la rapidité avec laquelle le système tend vers l'équilibre. On appelle <u>temps de relaxation</u> τ la quantité :

$$\tau = (k_{12} + k_{21})^{-1}$$

Cherchons maintenant la réponse du système à une excitation périodique de la forme :

$$y_o = \bar{y}_o + \delta y_o . \exp(i\omega t) \quad ,$$

l'équation (5) s'écrit alors :

$$\tau \dot{y} + y = \bar{y}_o + \delta y_o . \exp(i\omega t) \quad ,$$

d'où l'on tire :

$$y^* = \bar{y}_o + \delta y_o . \exp(i\omega t) \frac{1}{1+i\omega\tau} \quad .$$

On a de la même manière :

$$\beta_s^* = \beta_{s\infty} + \frac{\delta\beta_s}{1+i\omega\tau} \qquad (6)$$

Nous pouvons maintenant calculer la vitesse v et le coefficient d'absorption ultrasonore α du milieu. On définit pour cela une vitesse ultrasonore complexe v^* telle que :

$$\frac{1}{v^*} = \frac{1}{v} - i \frac{\alpha}{\omega}$$

La quantité $(\frac{\alpha v}{\omega})^2$ étant habituellement négligeable, on aura :

$$\frac{1}{(v^*)^2} = \frac{1}{v^2} \cdot \left(1 - i\frac{2\alpha v}{\omega}\right) \qquad (7)$$

On peut dans ces conditions écrire une formule de Laplace généralisée :

$$\frac{1}{(v^*)^2} = \rho\beta_s^* \quad \text{où } \rho \text{ est la masse spécifique.}$$

Des équations (6) et (7) nous tirons alors :

$$\frac{1}{\rho v^2}\cdot\left(1 - i\frac{2\alpha v}{\omega}\right) = \beta_{s\infty} + \delta\beta_s \cdot \left[\frac{1}{1+\omega^2\tau^2} - i\,\frac{\omega\tau}{1+\omega^2\tau^2}\right],$$

et en identifiant les parties imaginaires :

$$\frac{\alpha}{\omega^2} = \frac{\rho v}{2}\cdot\delta\beta_s \cdot \frac{\tau}{1+\omega^2\tau^2} \quad .$$

En remplaçant $\delta\beta_s$ par sa valeur (4) :

$$\frac{\alpha}{\omega^2} = \frac{\rho\, v\, V\, \upsilon^2}{2\, C_p\, C_{p\alpha}} \cdot \left[1 - \frac{\Delta V}{\Delta H}\cdot\frac{C_p}{V\Theta}\right]^2 \cdot \frac{(\Delta H)^2}{RT}\cdot\frac{K}{(1+K)^2}\cdot\frac{\tau}{1+\omega^2\tau^2} \quad . \qquad (8)$$

On appellera <u>fréquence de relaxation</u> N_r la quantité :

$$N_r = \frac{1}{2\pi\tau} \quad ,$$

et <u>absorption ultrasonore</u> la quantité α/N^2.

L'équation (8) montre que, entre les basses et les hautes fréquences, le terme d'absorption dû à la réaction présente une décroissance de la forme :

$$\frac{A}{1+(N/N_r)^2} \qquad (9)$$

avec : $$A = \frac{\pi}{N_r} \cdot \frac{\rho v V_0^2}{C_p C_{p_\infty}} \cdot \left[1 - \frac{\Delta V}{\Delta H} \cdot \frac{C_p}{V_0} \right]^2 \cdot \frac{(\Delta H)^2}{RT} \cdot \frac{K}{(1+K)^2} \qquad (10)$$

Il convient d'ajouter à ce terme les contributions des autres causes d'absorption : viscosité et conductibilité thermique. Les équations (9) et (10) montrent que, grâce aux mesures d'absorption ultrasonore, il est possible de déterminer la fréquence et l'amplitude d'une relaxation.

Il faut rappeler par ailleurs qu'un système moléculaire possède en général plus de deux états, et donne lieu par conséquent à un phénomène de relaxation multiple plus compliqué. Un exemple de cette situation sera donné dans la suite de ce travail (chapitre II).

D'autre part, même pour un système à deux états, la situation peut se révéler assez complexe ; les expériences montreront la nécessité d'approfondir les considérations précédentes en vue de comprendre les variations thermiques de l'absorption ultrasonore des solutions de polymère (chapitre III).

CHAPITRE I

DESCRIPTION DU DISPOSITIF EXPERIMENTAL

Les mesures d'absorption ultrasonore ont été réalisées à l'aide d'une technique relativement classique, dite technique d'impulsion. Cette méthode a été employée avec succès par plusieurs auteurs [11][12] ; nous l'avons améliorée et adaptée aux mesures dans les solutions de polymères en fonction de la température.

La différence d'absorption entre solution et solvant étant d'autant plus visible que l'absorption du solvant est plus faible, il était utile de développer une méthode permettant la mesure d'absorptions très faibles. Il a fallu pour cela, d'une part augmenter la sensibilité de l'appareil de mesure, et d'autre part éliminer le mieux possible toutes les causes d'instabilité.

Pour des absorptions de l'ordre de $10^{-15} s^2.cm^{-1}$, les performances que nous avons pu obtenir sont les suivantes :

- Erreur relative sur α/N^2 inférieure à 2 %.
- Domaine de fréquence : de 15 à 145 MHz.
- Domaine de température : de -20 à +80°C.
- Quantité de liquide nécessaire : 10 cm^3.

La fig. 1 représente le schéma d'ensemble de l'installation. Un oscillateur modulé par impulsions délivre au transducteur émetteur des trains d'ondes de haute fréquence. Le transducteur est un disque de quartz couplé à une ligne à retard qui transmet les signaux ultrasonores, et permet de séparer le signal utile du signal parasite, rayonné directement de l'émetteur au récepteur.

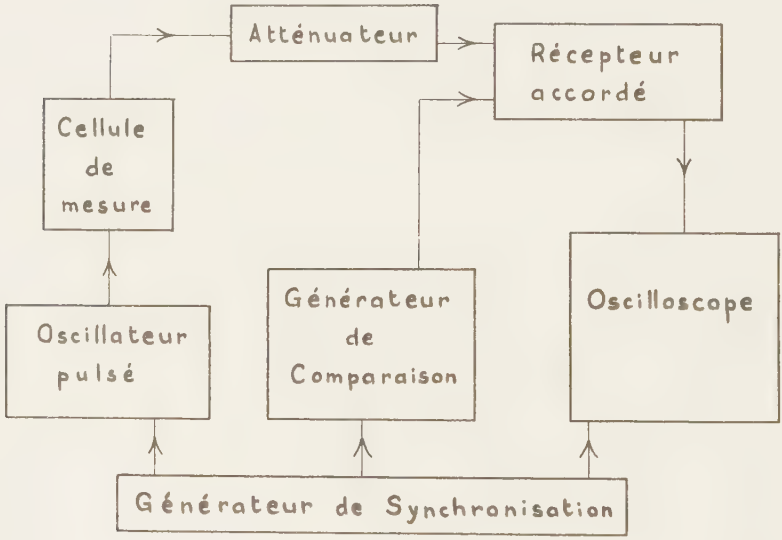


Fig.1 Schéma d'ensemble

L'autre extrémité de la ligne à retard constitue le fond de la cuve contenant le liquide à étudier. Après traversée de ce liquide le signal acoustique pénètre dans une deuxième ligne à retard, identique à la première, et portant le

transducteur récepteur. Cette ligne à retard est solidaire d'un système mécanique permettant de lui imprimer des déplacements parallèles à son axe, de manière à faire varier de quantités connues l'épaisseur de liquide traversée par le signal acoustique.

Le transducteur récepteur, monté de la même façon que l'émetteur, transforme le signal acoustique en signal électrique, qui est envoyé dans un atténuateur de précision, puis dans un amplificateur accordé à grand gain, où il est successivement amplifié et démodulé. L'enveloppe du signal ainsi obtenue est transmise à un oscilloscope muni d'un tiroir comparateur différentiel, dit "loupe électronique", permettant de déceler de très faibles variations du signal.

Pour combattre les instabilités de la chaîne d'amplification on utilise une méthode de comparaison. A cet effet un générateur haute fréquence de grande stabilité est modulé pour donner un signal de référence, légèrement décalé dans le temps par rapport au signal acoustique. Ces deux signaux traversent la même chaîne d'amplification, et apparaissent côte à côte sur l'écran de l'oscilloscope.

Enfin, un générateur de synchronisation déclenche l'oscillateur de puissance, le générateur de comparaison et l'oscilloscope, chacun à l'instant approprié.

Aux fréquences les plus hautes le signal acoustique devient très faible, et il est préférable de placer l'atténuateur dans la voie de comparaison. L'amplitude des signaux est alors variable, mais la méthode de comparaison utilisée permet de contre-balancer l'influence des défauts de linéarité de la chaîne d'amplification.

Dans l'un et l'autre cas, le principe de la mesure consiste à faire varier de quantités connues l'épaisseur de liquide traversée par les ultra-sons, puis à compenser la variation du signal acoustique à l'aide de l'atténuateur étalonné. En portant sur un graphique les atténuations successives en fonction des déplacements correspondants on obtient une droite dont la pente fournit le coefficient d'absorption du liquide étudié.

On trouvera ci-après une description plus détaillée des diverses parties du montage, faisant ressortir les améliorations que nous y avons apportées. Celles-ci avaient pour but d'amener la technique de mesure à un degré de précision permettant de résoudre le problème expérimental qui nous était posé. Elles comprennent :

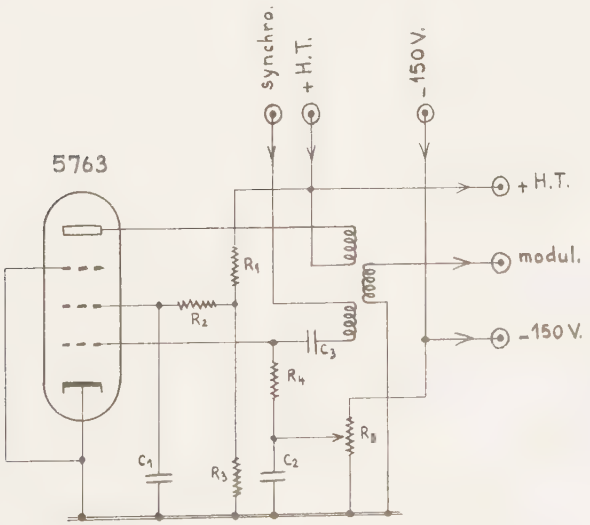
- La réalisation d'un dispositif d'excitation du quartz émetteur selon un principe nouveau.
- La réalisation d'un récepteur dont les performances soient adaptées au montage.

- L'augmentation de la sensibilité, grâce à l'emploi d'un oscilloscope spécial.
- La réalisation d'un système d'étanchéité permettant de faire des mesures jusqu'à 80°C.
- La suppression de toutes les causes d'instabilité (tension du secteur, température du laboratoire).

I. ELECTRONIQUE

a) Oscillateur pulsé

Construit au laboratoire, selon un principe connu, il comporte deux étages séparés :



C_1, C_2 = 10 nF
C_3 = 560 pF
R_1 = 470 kΩ
R_2 = 47 kΩ
R_3 = 560 kΩ
R_4 = 1 MΩ
R_5 = 50 kΩ

Fig.2 Modulateur

Le premier étage (fig.2) est un circuit utilisé en télévision, et appelé "blocking oscillator". Le tube est bloqué par une polarisation négative appliquée à la grille. L'impulsion de synchronisation charge le condensateur C_3, et le tube débite jusqu'à ce que, C_3 s'étant déchargé à travers R_4, la grille devienne à nouveau négative. Le couplage entre les deux demi-primaires du transformateur d'impulsions provoque un effet de réaction entre plaque et grille, qui accélère le blocage du tube. Le secondaire du transformateur délivre ainsi une impulsion très brève, d'une amplitude voisine de la tension plaque. Cette tension est fournie par une alimentation haute tension stabilisée Schlumberger - CRC type ALS 349. Le circuit fonctionne aisément jusqu'à plus de 1000 V.

Le second étage (fig.3) est constitué d'une double tétrode d'émission, fonctionnant sous la même tension plaque que l'étage précédent. Ce tube est bloqué par une polarisation négative sur les écrans, et n'oscille que pendant la durée de l'impulsion de modulation, appliquée aux mêmes écrans. La fréquence d'oscillation est déterminée par des bobines commutables montées sur barillet, et par un condensateur variable. L'oscilateur couvre ainsi, en huit gammes, le domaine de fréquence de 10 à 160 MHz.

Le quartz émetteur Q, est placé entre une des plaques et la masse ; pour équilibrer le circuit on place entre l'autre plaque et la masse une charge équivalente, constituée par

la résistance R_4 et le condensateur C_6.

C_1 = 100 nF
C_2, C_3 = 10 nF
C_4, C_5 = 22 pF
C_6 = 10 nF
C_7 = 22 pF
R_1 = 470 Ω
R_2, R_3 = 10 kΩ
R_4 = 20 kΩ

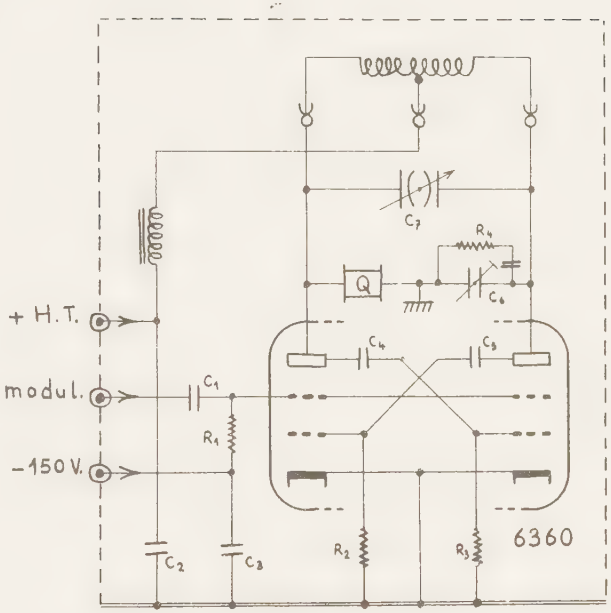


Fig.3 Oscillateur pulsé

L'originalité du montage est d'inclure le transducteur émetteur dans le circuit de plaque du second étage. Cette manière de faire présente deux avantages importants :

- Suppression de la ligne de transmission coaxiale entre l'oscillateur et le quartz. Ces deux derniers étant des circuits à haute impédance, la suppression du câble coaxial économise donc deux circuits d'adap-

tation d'impédances, l'un à la sortie de l'oscillateur, et l'autre sur le transducteur.

- Amélioration considérable du blindage. Tout le circuit haute fréquence est enfermé dans un boîtier à parois épaisses, duquel ne sortent que les signaux ultrasonores. On réduit ainsi de plusieurs ordres de grandeur le signal parasite électromagnétique.

b) Atténuateur étalonné

C'est un appareil du commerce, de marque Sperry Microline type 46 B 1, dont l'étalonnage est vérifié par le National Bureau of Standards. La précision est de 0,01 dB (soit une erreur relative inférieure à 10^{-3}). Prévu pour travailler à une fréquence de 30 MHz, il donne cependant toute satisfaction entre 10 MHz et 150 MHz. En effet le coefficient d'atténuation d'un guide d'ondes en dessous de la fréquence de coupure varie comme :

$$\left[1 - (N/Nc)^2\right]^{1/2}$$

Nc est la fréquence de coupure, qui vaut ici 18 GHz. La variation relative du coefficient d'atténuation reste donc largement inférieure à 10^{-} dans le domaine des fréquences utilisées.

c) Oscilloscope

C'est un appareil Tektronix, type 543 B, muni d'un tiroir "Comparateur Différentiel" (type Z), qui permet d'augmenter considérablement la sensibilité de la manière suivante : le gain est augmenté jusqu'à ce que la dimension de l'image du signal corresponde à plusieurs fois la hauteur de l'écran ; puis une tension continue négative est ajoutée au signal de manière à ramener son sommet sur l'écran. On peut détecter des variations d'amplitude très faibles, cette manière de faire n'étant limitée que par le bruit contenu dans le signal.

On obtient ainsi un gain de sensibilité d'un facteur 5 à 50, essentiel lorsqu'il s'agit de mesurer des coefficients d'absorption aussi faibles que 0,1 cm^{-1}.

d) Générateur de comparaison

C'est un générateur VHF de marque Hewlett Packard type 608 D. Le circuit intérieur de modulation n'est pas satisfaisant, le niveau de la haute-fréquence résiduelle entre les impulsions étant trop élevé. Il est préférable d'utiliser le modulateur équilibré type 10 514 de même marque.

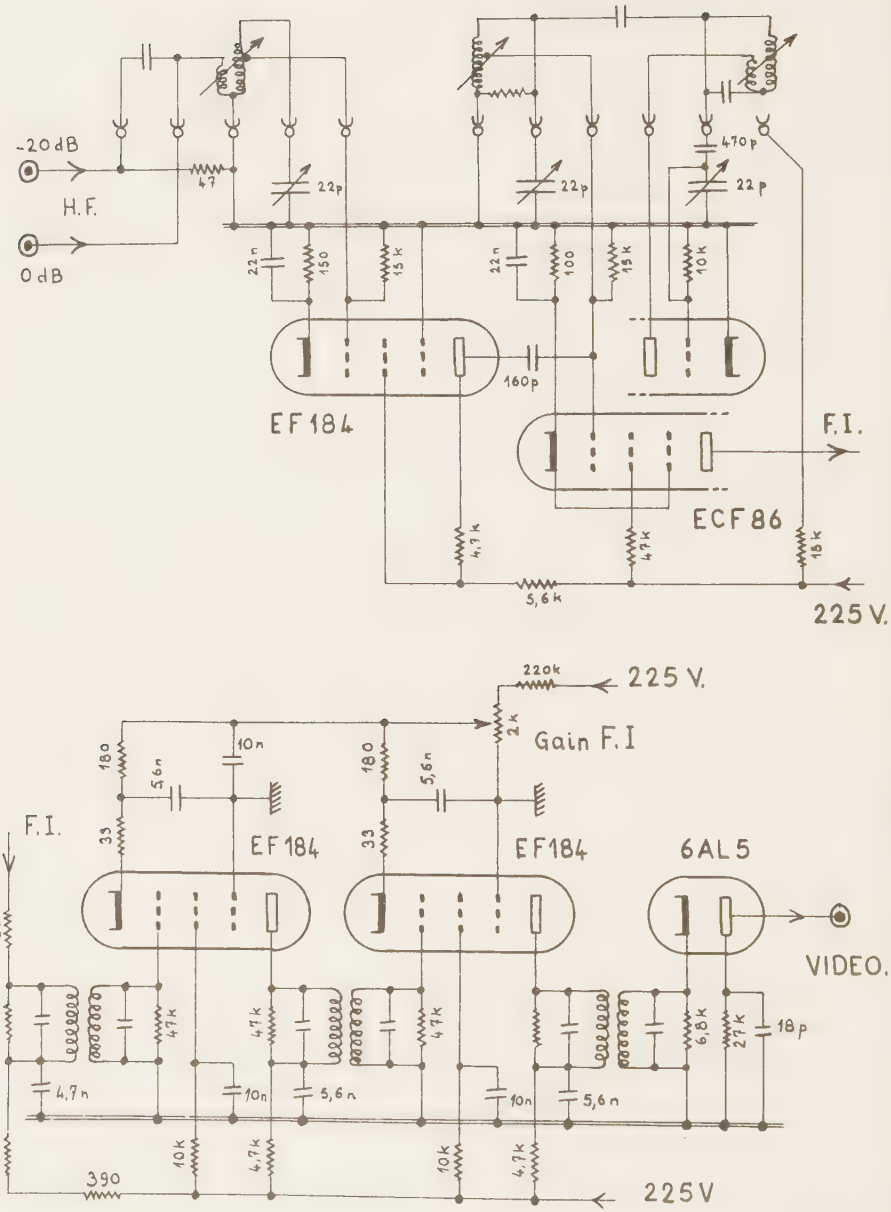


Fig.4 Récepteur accordé

e) Récepteur accordé

Les récepteurs du commerce ne convenaient pas à notre montage, car leur bande passante est en général très étroite (50 kHz). En effet, dans une technique d'impulsions, la bande passante doit être suffisante pour que l'amplification de signaux brefs se fasse sans altération de leur forme. Par contre, il est nocif de trop augmenter la bande passante, car le rapport signal - bruit s'en trouverait diminué.

Nous avons donc réalisé un récepteur (fig.4), spécialement adapté à la technique utilisée, et dont la bande passante soit égale à celle des transducteurs (300 kHz).

C'est un récepteur super-hétérodyne, couvrant en huit gammes la bande 12 à 160 MHz. Le niveau de bruit, ramené à l'entrée, est de 1 µV efficace. On a séparé les trois condensateurs variables d'accord de manière à rendre la stabilité maximale. L'amplificateur à fréquence intermédiaire a une bande passante de 300 kHz autour de 10,7 MHz. Cette fréquence est située en dehors de la région où sont faites les mesures, et permet un filtrage efficace après détection, sans altération de la forme des signaux. Le gain total est réglable entre 80 et 110 dB, le niveau maximal de la tension de sortie est de 80 V. Les performances de ce récepteur en font un instrument beaucoup plus satisfaisant que les récepteurs de radar utilisés antérieurement.

f) Générateur de synchronisation

Il se compose de trois appareils Tektronix, type 162, 163 et 161 A.

Le générateur type 162 délivre avec une fréquence ajustable des impulsions, qu'on utilise pour déclencher l'oscillateur pulsé, et des dents de scie qui synchronisent avec un retard réglable le générateur d'impulsions type 163. Les signaux engendrés par ce dernier sont utilisés pour moduler le générateur de comparaison et pour déclencher l'oscilloscope. L'alimentation stabilisée type 160 A fournit le courant nécessaire aux deux appareils ci-dessus, ainsi que des tensions régulées utilisées par le récepteur accordé, et l'oscillateur pulsé.

g) Stabilisation

La haute sensibilité de la technique impose une stabilité aussi bonne que possible de l'électronique. Aussi le secteur utilisé par les appareils est-il régulé par un stabilisateur de réseau. De même il est souhaitable que la température du laboratoire soit constante, ce qui a été réalisé approximativement à l'aide d'un ventilateur d'évacuation commandé par un thermomètre à contact.

II. ACOUSTIQUE

La cellule de mesure est représentée sur la fig.5. Pour la clarté du dessin, on n'a pas représenté la visserie ni les filetages.

Les deux lignes à retard (a) sont des cylindres en silice pure, de dimensions 20 mm × 50 mm. Leurs extrémités planes sont polies optiquement et parallèles à mieux que 1μ près. Une telle précision est nécessaire car, aux plus hautes fréquences, la longueur d'onde n'est que de 50μ, et les défauts géométriques doivent être petits devant λ. Pour la même raison, la silice doit être d'excellente qualité, exempte de stries et de biréfringence.

Les lignes à retard sont collées, à l'aide d'une Araldite résistant à la chaleur et aux solvants, dans des pièces cylindriques (b) que l'on a choisi de réaliser en Invar, parce que cet alliage possède le même coefficient de dilatation que la silice. L'appareillage devant fonctionner dans un intervalle de température de 100°C, cette précaution est nécessaire pour annuler les contraintes sur le collage et sur les lignes à retard.

L'extrémité qui reçoit les transducteurs est recouverte, par métallisation sous vide, d'un couche de chrome

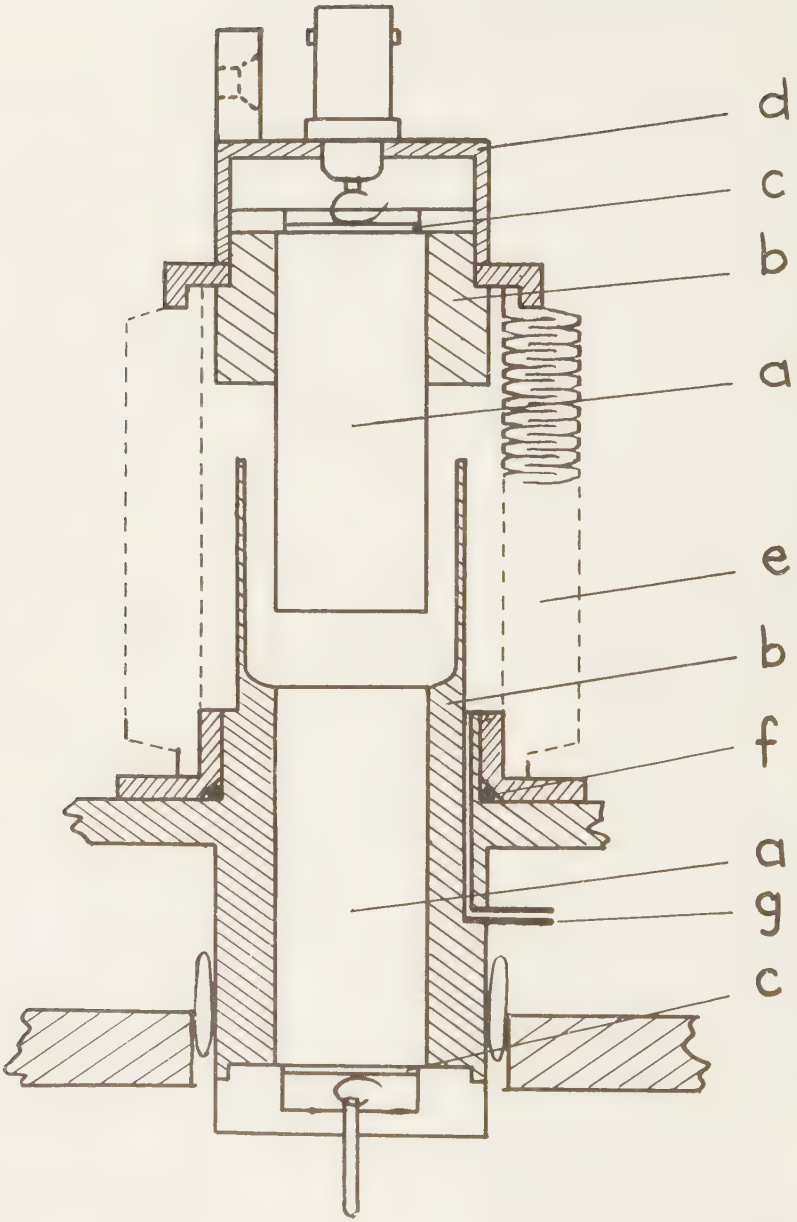


Fig.5 Cellule de mesure

puis d'une couche d'or, formant électrode de masse. Les transducteurs (c) sont des disques de quartz de coupe X, dont les fréquences fondamentales sont appariées à mieux que 10^{-4} près. Leur diamètre est de 18 mm, ils sont métallisés à l'argent sur une face, sur un diamètre de 16 mm. La surface métallisée détermine la section du faisceau ultrasonore, qui doit être assez grande pour que les effets de diffraction soient négligeables. On estime généralement que le rapport R/λ doit être supérieur à 20. A la fréquence la plus basse, 15 MHz, ce rapport reste, dans le cas de notre montage, supérieur à 50.

Les transducteurs sont couplés acoustiquement aux lignes à retard par un film d'huile de vaseline ; ils sont centrés par des pièces en plexiglass et maintenus en place par des ressorts en métal argenté qui servent également à transmettre les signaux électriques. Les lignes à retard imposent au signal acoustique un délai de 20 µs environ. La durée d'émission de l'oscillateur pulsé est de 3 µs, le signal acoustique reçu par le transducteur récepteur est donc suffisamment séparé du signal électromagnétique rayonné.

A la traversée de chaque interface le signal ultrasonore subit une réflexion partielle et les lignes à retard, ainsi que le liquide étudié, sont le siège de réflexions multiples. Le signal utile, qui n'a traversé chaque milieu qu'une seule fois, est donc suivi d'une série d'échos progressivement amortis. Ceci détermine la période de récurrence de l'émetteur.

La période de 2 ms que nous avons choisie permet au système d'échos d'être complètement amorti avant l'émission d'un nouveau train d'ondes.

La ligne à retard réceptrice est fixée par son extrémité supérieure à un boîtier (d) formant blindage et portant un connecteur coaxial. Le quartz récepteur se trouve donc placé dans un espace électriquement clos, précaution nécessaire contre le signal parasite rayonné par l'émetteur. Le boîtier (d) sert également à rendre solidaires la ligne à retard réceptrice et le système mécanique assurant son déplacement. La pièce (b) qui porte la ligne à retard émettrice se prolonge pour former la paroi de la cuve contenant le liquide à étudier. La contenance de cette cuve est de 9 cm^3, la course totale de la ligne à retard réceptrice est de 15 mm.

Il faut noter ici que cette course n'est pas utilisable en totalité. En effet, le signal acoustique ayant une durée finie, le régime de propagation ne sera un régime d'ondes progressives que si l'épaisseur de liquide traversée est supérieure à une certaine limite. Pour les épaisseurs inférieures à $\tau.V/2$ (τ : temps de montée du signal, V : vitesse de propagation) il y a interférence entre le signal principal et son premier écho , et le signal acoustique passe par un maximum chaque fois que la ligne à retard réceptrice s'est déplacée de $\lambda/2$.

Ce phénomène peut être mis à profit pour mesurer la longueur d'onde, donc la vitesse de propagation, dans le liquide étudié. En revanche, le fait que les premiers millimètres de la course soient ainsi rendus inutilisables est particulièrement gênant :

- aux basses fréquences, car la course disponible s'en trouve diminuée alors que l'absorption est très faible
- aux hautes fréquences, car le signal acoustique, déjà affaibli par la perte de rendement des transducteurs, doit effectuer un trajet supplémentaire dans un milieu très absorbant.

On voit donc l'intérêt de diminuer le plus possible le temps de montée du signal, c'est-à-dire d'utiliser des transducteurs dont la bande passante soit la plus large possible. Cette bande passante est déterminée par la fréquence fondamentale du transducteur, qui fixe également l'écart entre deux harmoniques successifs. La fréquence fondamentale des transducteurs doit donc être assez élevée pour que le temps de montée soit bref, et en même temps assez basse pour que le domaine de fréquence exploré soit couvert d'un nombre de points de mesure suffisant. La fréquence choisie, 5 MHz, réalise un bon compromis entre ces deux exigences.

La partie inférieure de la ligne à retard émettrice pénètre dans le socle de l'appareil, où se trouve l'oscillateur

de puissance. Le transducteur émetteur est ainsi inséré directement dans le câblage de cet étage. La mise à la masse est effectuée par une série de ressorts en métal argenté, disposés en couronne autour de la ligne à retard émettrice. Celle-ci doit en effet pouvoir pivoter un peu, pour permettre l'ajustage du parallélisme de l'ensemble de la cellule.

Etant donné que l'appareil doit pouvoir être utilisé à des températures aussi élevées que 80°C, il est essentiel de se prémunir contre l'évaporation des liquides étudiés. Cette précaution est nécessaire non seulement pour éviter les changements de concentration des solutions, mais aussi pour préserver le bon équilibre thermique de la cellule. En effet, au cours d'une série de mesures, la ligne à retard réceptrice se trouve immergée à des niveaux divers dans le liquide étudié ; aux moments où elle est émergée elle tend à se refroidir par évaporation du liquide qui la mouille. Ceci provoque la formation de gradients de température très nuisibles à la précision des mesures. Il faut donc que l'atmosphère de la cellule soit saturée de vapeur de solvant. On a adopté pour ce faire un soufflet en téflon (e) collé sur des bagues en laiton qui s'adaptent à la cellule. L'étanchéité est réalisée par un joint torique (f). L'intérieur de la cellule communique par un canal (g) avec un vase à pression constante contenant un peu de solvant. Il faut, à ce propos, prendre garde aux variations de température trop rapides qui provoquent des condensations à l'intérieur de la cellule, par effet de paroi froide.

III. MECANIQUE

La fig. 6 est une vue de l'appareil de mesure. On y reconnait la cellule (a) décrite plus haut. Celle-ci est solidaire d'une platine d'orientation (b) permettant, à l'aide de deux vis micrométriques (c), d'ajuster le parallélisme des axes des deux lignes à retard.

La ligne à retard réceptrice est fixée au parallélogramme articulé (d), déjà décrit [4]. Les mouvements de ce parallélogramme sont commandés par une vis micrométrique (e)

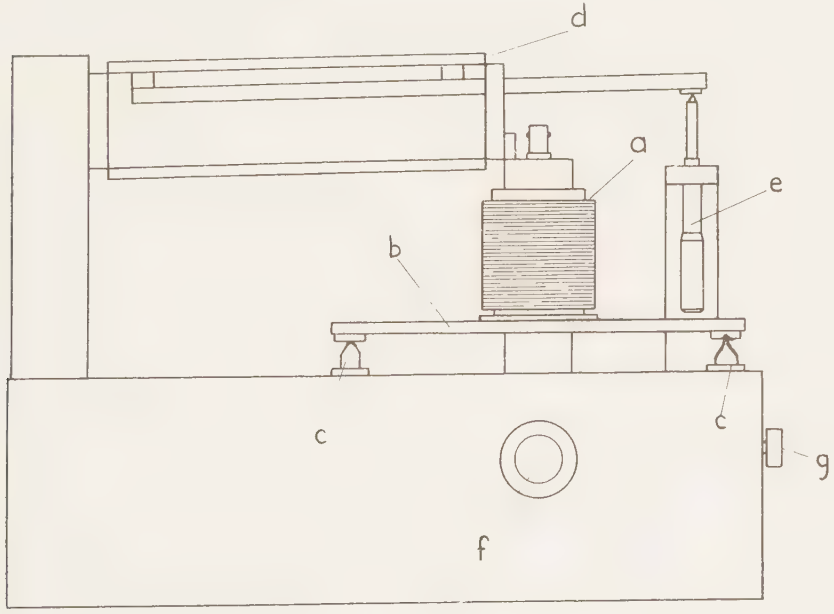


Fig.6 Appareil de mesure

sur laquelle on lit les déplacements imprimés à la ligne à retard réceptrice.

Le fait que cette dernière se déplace en réalité selon un arc de cercle n'est pas gênant, car ses déplacements latéraux sont minimes.

Le rapport de démultiplication entre les mouvements de la vis (e) et ceux de la cellule a été mesuré une fois pour toutes à l'aide d'un comparateur.

Le socle de l'appareil contient l'oscillateur de puissance ; les organes de commutation des gammes et d'accord sont représentés en (f) et (g).

Il a été dit plus haut que les mesures ne sont possibles que si la cellule est en équilibre thermique. C'est pourquoi l'appareil est placé dans une enceinte thermostatée, fonctionnant de -20 à +80°C avec une stabilité de ±0,01°C. On a vérifié que, sur la durée d'une mesure, la température à l'intérieur de la cellule varie de moins que 0,001°C.

Pour éviter de perturber pendant une mesure l'équilibre thermique, les mouvements des vis micrométriques sont commandés de l'extérieur de l'enceinte, à l'aide de transmissions flexibles.

CHAPITRE II

ABSORPTION ULTRASONORE DES POLYMERES EN SOLUTION : RESULTATS EXPERIMENTAUX.

Des expériences préliminaires effectuées sur divers produits (polyisoprène, polyisobutène, acide polyacrylique, polyacrylonitrile, polyméthacrylate de méthyle, polystyrène) nous avaient montré que, d'une manière générale, l'absorption ultrasonore des solutions de polymères n'est pas constante dans la décade 10 - 100 MHz, mais, au contraire, décroît régulièrement lorsque la fréquence augmente. (On entend par "absorption" le quotient α/N^2, du coefficient d'absorption par le carré de la fréquence).

Les courbes obtenues semblaient résulter d'un phénomène de relaxation, mais l'étroitesse de l'intervalle spectral étudié ne permettait pas de les analyser avec sûreté. Diverses améliorations apportées à la technique d'interférométrie ultrasonore (qui couvre la décade 2 - 20 MHz) nous permirent, en collaboration avec C.TONDRE, de prolonger deux spectres à des fréquences inférieures à 15 MHz. Ces spectres concernent une fraction de polyméthacrylate de méthyle (PMM 1431 f_2) de masse moléculaire M_w = 270.000 , et une fraction de polystyrène (PS F 631 f_4) de masse M_w = 130.000, en solution dans le

toluène à la concentration de 0,04 $g.cm^{-3}$ et à 25°C.

Les fig. 7 et 8 montrent respectivement les résultats relatifs au PMM et au PS. On y a porté l'absorption α/N^2 des solutions en fonction du logarithme de la fréquence. Cette représentation est particulièrement commode pour étudier des phénomènes de relaxation, car elle conduit à une courbe sigmoïdale symétrique par rapport à un point ayant pour abscisse la fréquence de relaxation $N_r = 1/2\pi\tau$ (τ : temps de relaxation).

Dans les deux cas il a été possible de faire coïncider avec les points expérimentaux une courbe calculée résultant de la somme de deux relaxations :

$$\alpha/N^2 = \frac{A_1}{1+(N/N_{r_1})^2} + \frac{A_2}{1+(N/N_{r_2})^2} + B$$

Les valeurs des paramètres A, B et N_r sont reportées dans le tableau I ci-dessous, où les fréquences sont exprimées en MHz et les absorptions en $s^2.cm^{-1}$.

Fréquences et amplitudes des relaxations dans le PMM et le PS

	N_{r1}	N_{r2}	$A_1 \times 10^{17}$	$A_2 \times 10^{17}$	$B \times 10^{17}$
PMM	3	25	220	80	90
PS	5	32	52	40	85

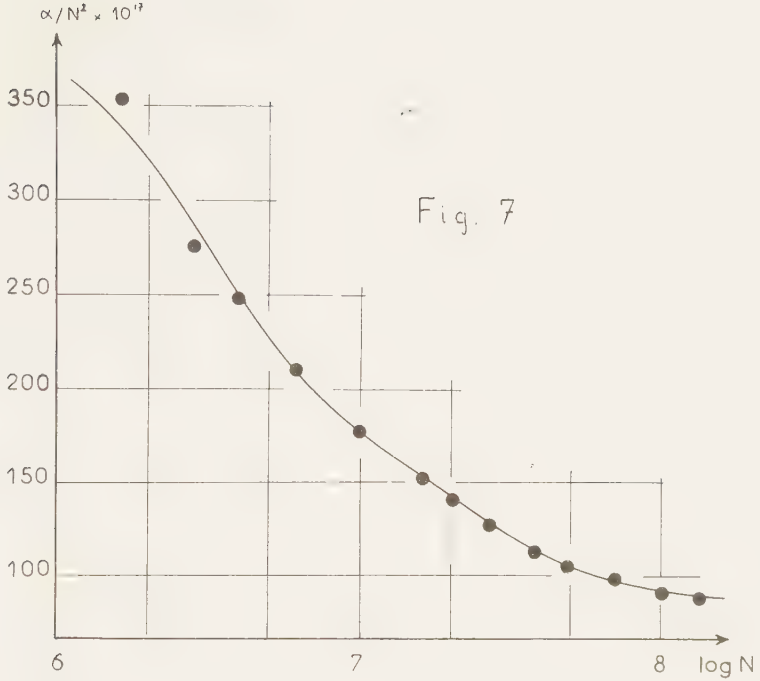


Fig. 7

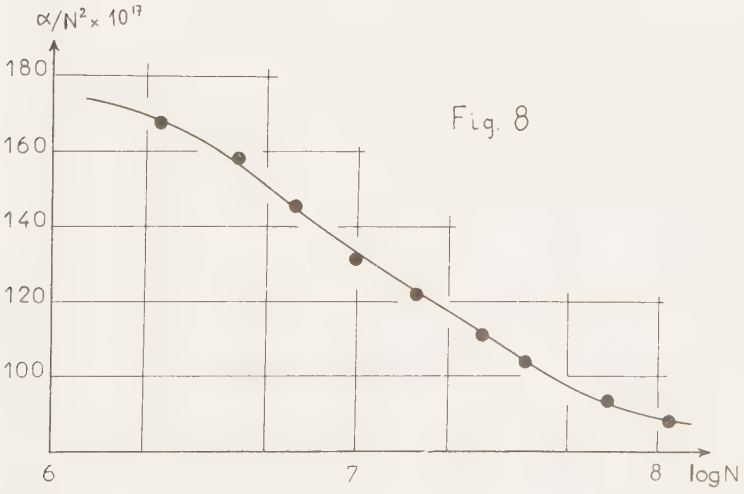


Fig. 8

Fig. 7 et 8 Relaxations dans le PMM et le PS

Les mesures établissent donc l'existence de deux relaxations distinctes dans le domaine de fréquence 1 - 100 MHz. Ces relaxations font suite dans le spectre à des phénomènes plus lents, il est en effet connu qu'une chaîne polymérique présente des temps de relaxation supérieurs à 10^{-7}s. dont les plus longs caractérisent plus particulièrement les propriétés viscoélastiques de la solution. Une distribution de relaxations a d'ailleurs été mise en évidence par WADA [13] entre 10 et 600 kHz par des mesures d'absorption ultrasonore.

D'autre part, les mesures de dépolarisation de la fluorescence [14][15] montrent que le spectre de relaxation se prolonge au-delà de 100 MHz.

La technique d'impulsion que nous avons décrite au chapitre I se trouve particulièrement bien adaptée à l'étude de la relaxation située dans la décade 10 - 100 MHz. Nous avons effectué une étude systématique de ce phénomène sur le polystyrène en solution. Ce polymère a été choisi parce qu'il est un des mieux connus, et qu'il est facile de s'en procurer des échantillons variés.

Nous avons successivement étudié l'influence sur le temps et l'amplitude de la relaxation :

- du mode de préparation et de la masse moléculaire.
- de la concentration et de la nature du solvant.
- de la température.

a) Influence du mode de préparation et de la masse moléculaire

Nous disposions de trois polymères préparés par voie anionique, provenant du laboratoire de M. REMPP, et de quatre fractions de polymères préparés par voie radicalaire, mis à notre disposition par J.LANG. Les références et les masses moléculaires de ces produits sont indiquées ci-dessous :

PS anioniques	A	PS 1609	36.000
	B	PS 1646	146.000
	C	PS 1651	470.000
PS radicalaires	R	F 632 f_3	37.300
	S	F 631 f_4	130.000
	T	F 6241 f_4	425.000
	U	F 6241 f_2	980.000

Ces polymères ont été étudiés en solution à 0,04g.cm^{-3} dans la méthyl-éthyl-cétone à 20°C. Les résultats des mesures d'absorption ultrasonore figurent dans le tableau II. Les différences entre les spectres, bien que supérieures aux erreurs de mesures, permettent cependant de conclure que le mode de préparation et la masse moléculaire n'ont pas d'influence sur le temps de relaxation. Les spectres ont en effet fondamentalement la même forme, seules leurs amplitudes sont légèrement différentes.

TABLEAU II

Influence du mode de préparation et de la masse moléculaire.

N	15,9	26,2	36,8	47,1	57,5	67,9	78,3	88,7	99,2	109,6
A	78,5	62,5	53,0	47,0	42,5	40,0	-	38,5	-	37,5
B	90,0	67,5	57,5	50,0	45,5	42,5	-	40,0	-	39,5
C	87,5	69,0	53,0	48,5	44,0	41,0	-	37,5	-	35,0
R	82,0	61,0	48,0	43,0	41,5	-	37,5	-	35,5	-
S	86,5	65,5	53,5	47,0	43,0	-	38,0	-	-	33,5
T	83,5	65,5	52,0	48,5	43,5	-	-	38,5	-	37,0
U	84,0	61,5	51,5	45,0	-	42,5	-	39,5	-	37,5

Unité de fréquence : MHz

Unité d'absorption : 10^{-17} s^2. cm^{-1}.

Ce point établit clairement que la relaxation observée ne peut pas être due à des mouvements affectant la chaîne polymérique dans son ensemble, ni même une partie importante de celle-ci. Les temps de relaxation associés à de tels mouvements devraient en effet dépendre de la longueur de la chaîne et de caractéristiques structurales telles que le degré de ramification ; or celui-ci est très différent pour les polymères "anioniques" qui sont essentiellement linéaires, et pour les polymères "radicalaires", généralement très ramifiés.

A ce stade nous pouvons donc dire que le phénomène observé est lié aux mouvements de portions de la chaîne comprenant un nombre relativement faible de chaînons, et agissant indépendamment les unes des autres.

Nous confirmons donc, à cet égard, pour la relaxation haute-fréquence, les conclusions antérieures de CERF, CANDAU, ZANA [1] sur le comportement ultrasonore des polymères aux fréquences plus basses.

b) Influence de la concentration

Le caractère intramoléculaire du phénomène permet de prédire que le temps de relaxation doit être également indépendant de la concentration, tout au moins jusqu'aux concentrations pour lesquelles les interactions entre les chaînes se manifestent. Le tableau III présente les résultats des me-

TABLEAU III

Influence de la concentration

c N→ ↓	15	25	45	75	125
0,04	113,5	99,0	86,0	80,0	76,5
0,03	101,0	90,0	81,0	76,0	73,5
0,02	89,5	82,5	77,0	73,0	71,0
0,01	80,0	75,0	72,5	70,5	69,5

Unité de fréquence : MHz

Unité de concentration : g. cm^{-3}

Unité d'absorption : 10^{-17} s^2. cm^{-1}

sures d'absorption ultrasonore pour une fraction de PS, de masse M_w = 250.000, en solution dans le xylène à 25°C, aux concentrations 0,01, 0,02, 0,03 et 0,04 $g.cm^{-3}$.

Ces résultats sont représentés sur la fig.9, où l'on a porté l'absorption des solutions en fonction de la concentration, ainsi que l'absorption propre du solvant. On voit que, pour chaque fréquence, l'absorption est une fonction linéaire de la concentration : la quantité $\Delta\alpha/cN^2$ est indépendante de c ($\Delta\alpha/N^2$ est la différence d'absorption entre solution et solvant, c est la concentration).

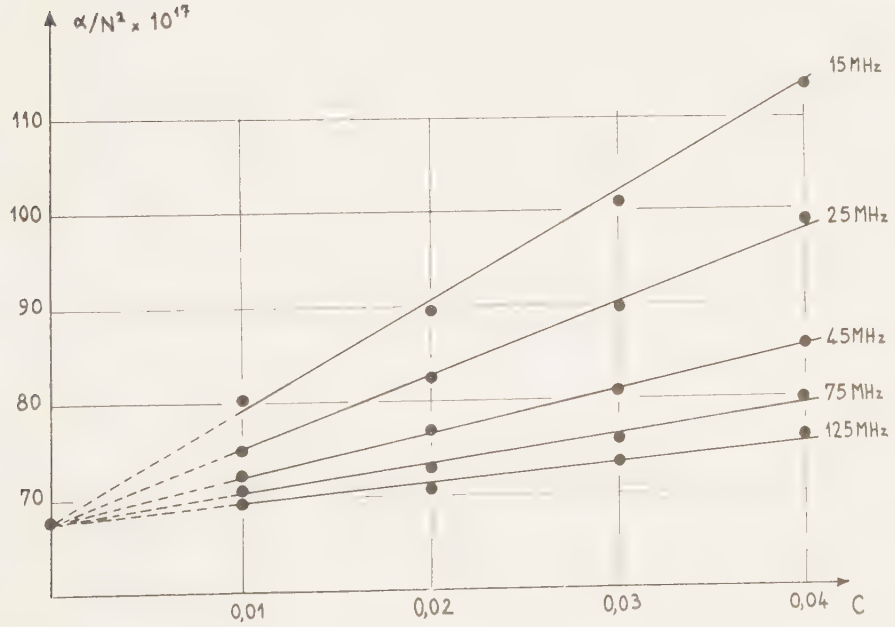


Fig.9 Influence de la concentration

Le temps de relaxation est de même indépendant de c, comme le montre la fig.10 où l'on a représenté $\Delta\alpha/cN^2$ en fonction de log N.

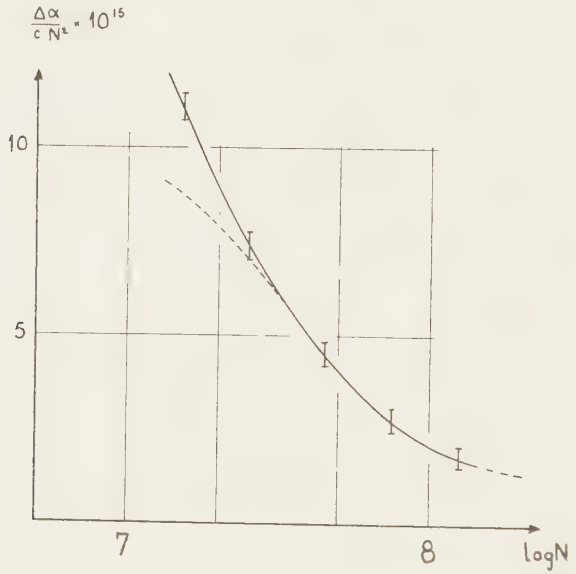


Fig.10 Influence de la concentration

Les points se placent sur un spectre unique ; ceci serait impossible si la fréquence de relaxation dépendait de la concentration. On a superposé à la courbe expérimentale une courbe calculée pour une relaxation à un temps (représentée en pointillés). L'écart entre les deux courbes aux fréquences inférieures à 30 MHz est dû à la première relaxation. La courbe calculée a pour équation :

$$\Delta\alpha/cN^2 = \frac{A/c}{1+(N/N_r)^2} + B/c$$

avec :
$$A/c = 9.10^{-15} s^2.cm^2.g^{-1}$$
$$B/c = 1,1.10^{-15} s^2.cm^2.g^{-1}$$
$$N_r = 35 \text{ MHz}$$

Ces résultats confirment le caractère local du phénomène, et montrent que, pour les concentrations inférieures à 5 %, il n'y a pas d'interactions entre les chaînes.

c) Influence de la nature du solvant

Il nous fallait trouver pour cette étude des solvants du polystyrène répondant à plusieurs exigences :

- être suffisamment différents les uns des autres du point de vue de leurs interactions avec le polystyrène.
- posséder des qualités acoustiques satisfaisantes (absence de relaxation, absorption faible).

Nous avons choisi deux solvants benzéniques, le toluène et le xylène, et un solvant polaire, la méthyl-éthyl-cétone (MEK). Le tableau IV montre les résultats des mesures d'absorption dans ces trois solvants, pour le PS F 631 f_4 à la concentration $0,04 g.cm^{-3}$ et à 20°C. Les spectres obtenus coïncident avec des relaxations dont les paramètres sont donnés par le tableau V.

TABLEAU IV

Influence de la nature du solvant

N→ Solvant↓	15,9	26,2	36,5	47,1	67,9	109,6
Toluène	122,0	111,0	104,0	-	93,0	89,0
Xylène	111,5	96,5	88,5	84,0	78,0	76,0
MEK	86,5	65,5	53,5	47,0	-	33,5

TABLEAU V

Fréquences et amplitudes de la relaxation selon le solvant

	A	N_r
Toluène	40	32
Xylène	44	38
MEK	52	38

Unité de fréquence : MHz

Unité d'absorption : $10^{-17} s^2 . cm^{-1}$

Le temps de relaxation est donc pratiquement indépendant de la nature du solvant ; de plus, l'amplitude reste approximativement constante pour les trois solvants étudiés.

d) Influence de la température

Une première série de mesures fut effectuée sur le PS F 631 f_4 (M_w = 130.000), à la concentration de 0,04g.cm^{-3} dans le xylène, entre 0 et 40°C. Les résultats de ces mesures figurent dans le tableau VI ci-dessous, où l'unité d'absorption vaut 10^{-17}s^2.cm^{-1} et l'unité de fréquence 1 MHz.

Influence de la température (I)

T N→ ↓	15,9	26,2	47,1	67,9	109,6
40°C	114,0	100,0	92,0	86,0	81,0
30°C	-	-	-	-	-
20°C	112,0	95,5	84,5	77,5	72,0
10°C	107,5	92,0	81,0	75,0	68,5
0°C	100,0	87,5	77,5	70,5	64,5

Ces résultats semblèrent montrer que, pour la relaxation haute fréquence, le temps et l'amplitude varient peu en fonction de la température. Ce comportement était inattendu, car non-arrhénien (cf. chapitre III). Pour confirmer ce phénomène, nous avons effectué une seconde série de mesures, dans un intervalle de températures plus étendu, sur un autre polystyrène : PS So9 (M_w = 250.000) en solution à 0,04g.cm^{-3} dans le xylène, entre -15 et +75°C. Les résultats de ces mesures sont rassemblés dans le tableau VII. La fig. 11 montre que l'on peut obtenir, à partir des résultats expérimentaux de ce tableau, un spectre unique.

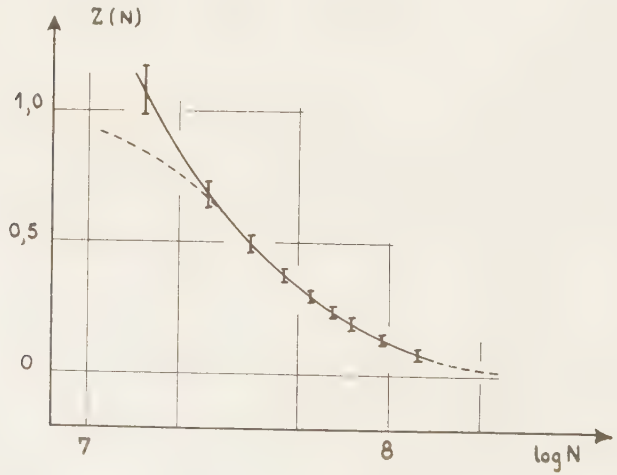


Fig.11 Influence de la température

Il est en effet possible de déterminer deux fonctions de la température A(T) et B(T) telles que chaque spectre se

TABLEAU VII

Influence de la température (2)

	15	25	35	45	55	65	75	95	125
75°C	129,5	119,5	115,0	112,5	-	107,0	-	104,5	104,0
65°C	127,0	115,5	110,0	106,5	-	102,0	-	98,5	97,5
55°C	125,0	112,0	105,5	102,0	-	96,5	-	94,0	92,0
45°C	122,0	108,0	101,0	97,0	-	92,0	-	88,5	86,5
35°C	119,0	103,5	96,0	92,0	-	87,0	-	83,5	81,5
25°C	115,0	99,0	90,5	86,0	83,5	-	80,0	78,0	76,5
15°C	110,5	94,5	86,0	82,0	79,0	-	76,0	74,0	72,5
5°C	106,0	89,5	81,5	77,5	75,0	-	71,5	70,5	69,0
-5°C	102,0	85,5	78,0	74,0	72,0	-	69,0	67,5	66,0
-15°C	99,0	83,0	76,0	72,0	69,5	-	67,0	65,5	63,5

Unité de fréquence : MHz

Unité d'absorption : 10^{-17} s^2. cm^{-1}

déduise de la fonction suivante de la fréquence :

$$Z(N) = \frac{1}{1+(N/N_r)^2} \qquad (N_r \sim 35 \text{ MHz})$$

par la transformation affine :

$$\alpha/N^2 = A(T).Z(N) + B(T)$$

Ceci montre que le temps de relaxation est sensiblement indépendant de la température. Les divergences que l'on note au-dessous de 30 MHz sont dues à la relaxation basse fréquence.

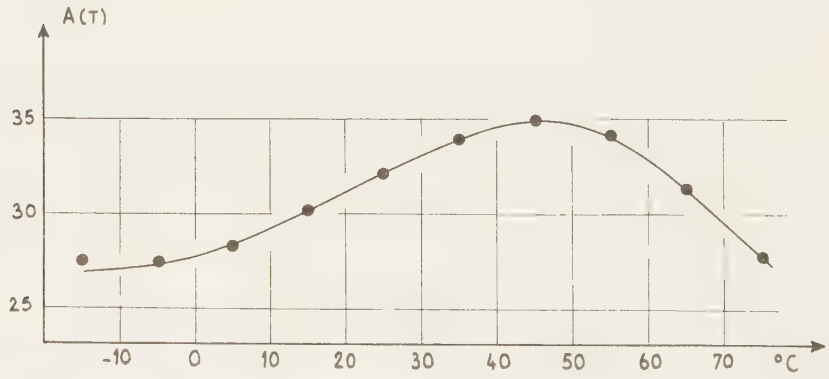


Fig.12 Amplitude en fonction de la température

La fig.12 montre le comportement de la fonction A(T). Elle établit que l'amplitude de la relaxation passe par un maximum vers 45°C. On a porté sur la fig.13 le comportement de la limite haute-fréquence B(T) de l'absorption de la solution,

ainsi que l'absorption du solvant (représentée en pointillés).

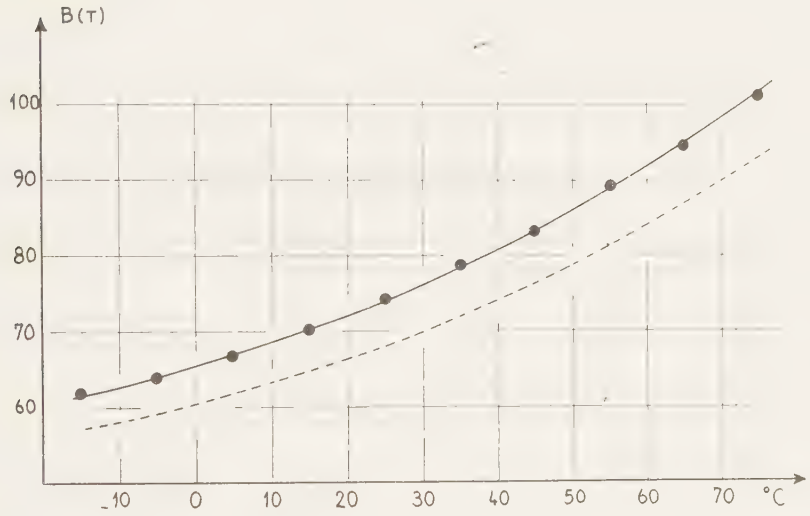


Fig.13 Limite haute fréquence de l'absorption

Pour conclure ce chapitre, nous rappellerons les résultats essentiels que nous avons établis :

- Les solutions de PMM et de PS présentent deux relaxations successives, l'une vers 5 MHz, l'autre vers 30 MHz.

- Dans les solutions de PS la deuxième relaxation a un

comportement anormal en fonction de la température. L'amplitude passe en effet par un maximum vers 45°C, tandis que la fréquence reste sensiblement égale à 35 MHz lorsque la température varie de -15 à +75°C.

- Cette relaxation est due aux mouvements de segments de chaîne d'une longueur relativement faible, comme cela avait déjà été constaté par d'autres auteurs à des fréquences moins élevées.

CHAPITRE III

ESSAI D'INTERPRETATION THEORIQUE

Nous allons tout d'abord montrer que les résultats du chapitre précédent ne peuvent pas s'expliquer à l'aide du modèle à deux états utilisé par d'autres auteurs, notamment pour interpréter la relaxation observée entre 2 et 20 MHz [7].

Ce modèle décrit la dynamique d'un système à deux états énergétiquement différents, séparés par une barrière de potentiel. Dans un tel système (cf. Introduction) le passage de l'onde ultrasonore induit des variations périodiques des populations de chaque état autour de leurs valeurs d'équilibre. Ceci conduit à une variation de l'absorption ultrasonore, en fonction de la fréquence. L'amplitude de cette variation est donnée par :

$$\Delta\alpha/N^2 = \frac{C}{N_r} \cdot \left(\frac{\Delta H}{RT}\right)^2 \cdot \frac{\exp(-\Delta H/RT)}{\left[1+\exp(-\Delta H/RT)\right]^2} \cdot \qquad (1)$$

où C est en première approximation une constante, N_r la fréquence de relaxation, ΔH la différence d'enthalpie entre les deux états, R la constante des gaz parfaits.

Si l'on admet que la théorie de l'état de transition

s'applique à ce système, la fréquence de relaxation sera donnée par :

$$N_r = \sigma \frac{kT}{2\pi h} \left[\exp(-\Delta H_1/RT) + \exp(-\Delta H_2/RT)\right]. \qquad (2)$$

où k et h sont respectivement les constantes de Boltzmann et de Planck, ΔH_1 et ΔH_2 les enthalpies d'activation, et σ le facteur de transmission, que l'on considère habituellement comme voisin de l'unité .

L'équation (2) s'écrit aussi :

$$\exp(\Delta H_2/RT) = \frac{kT}{2\pi h N_r} \left[1 + \exp(-\Delta H/RT)\right].$$

Si par exemple $\Delta H_1 - \Delta H_2 > 0$, ce que l'on va supposer, le terme $\left[1 + \exp(-\Delta H/RT)\right]$ sera compris entre 1 et 2 ; dans ces conditions, les mesures donnant : $N_r \sim 35$ MHz pour $T \sim 300°K$, on en déduirait l'ordre de grandeur suivant de ΔH_2 :

$$\Delta H \sim 6{,}4 \text{ kcal/mole.}$$

Le rapport des fréquences de relaxation N_{r_1} et N_{r_2} correspondant aux températures extrêmes du domaine étudié $T_1 = 348°K$ et $T_2 = 258°K$ serait alors :

$$N_{r_1}/N_{r_2} \sim \frac{T_1}{T_2} \cdot \exp\left[\frac{\Delta H_2}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)\right] \sim 30 .$$

Le modèle envisagé prédit donc une variation de la

fréquence de relaxation incompatible avec les résultats expérimentaux.

D'autre part, l'équation (1) montre que le produit $A.N_r$, de l'amplitude par la fréquence de relaxation, varie comme l'incrément de chaleur spécifique :

$$\delta C_p = R \cdot (\Delta H/RT)^2 \cdot \frac{\exp(\Delta H/RT)}{[1+\exp(\Delta H/RT)]^2} \quad ,$$

cette fonction passe par un maximum pour $\Delta H/RT = 2,4$ et vaut alors $0,44.R$.

Si l'on suppose que la relaxation est purement thermique, c'est-à-dire si les deux états ont même volume, le produit $A.N_r$ s'écrira :

$$A.N_r = n \cdot \frac{\pi(\gamma-1)}{v\ C_p} \cdot \delta C_p \quad ,$$

où n est le nombre de systèmes relaxants par gramme de solution, γ le rapport des chaleurs spécifiques, et v la vitesse de propagation de l'onde ultrasonore.

Appelant p le nombre de chaînons monomériques de masse moléculaire M contenus dans un système relaxant, nous aurons :

$$n = \frac{c}{p \wp M} \quad ,$$

où c est la concentration de la solution, et ρ sa masse spécifique ; il est alors possible de tirer des résultats la valeur de p, grâce à la relation :

$$p = \frac{c\,\pi(\gamma-1)}{A\,N_r\,\rho\,M\,v\,C_p} \cdot \delta C_p \ .$$

Ici encore, le modèle envisagé plus haut est incompatible avec les résultats expérimentaux. Si l'on tente en effet de relier le maximum observé de $A\,N_r$ à celui de δC_p, on est conduit pour p à une valeur inférieure à l'unité. L'hypothèse d'une relaxation purement thermique n'altère en rien cette conclusion, car si les volumes des deux états étaient différents, on trouverait pour p une valeur encore plus faible.

Il faut donc disposer d'un modèle qui rende compte à la fois de la faible variation de la fréquence de relaxation avec la température, et de la valeur du maximum de l'amplitude.

Nous allons envisager un modèle à deux états proposé par CERF [16] pour décrire les transitions coopératives. Le caractère coopératif du système est introduit en considérant que la barrière de potentiel n'est pas purement enthalpique, mais également de nature entropique.

Le modèle décrit la transition d'un état 1 vers un "état 2" d'entropie plus élevée. La différence d'enthalpie

libre $\Delta G = \Delta H - T.\Delta S$ entre les deux états s'annule pour la température $T_t = \Delta H/\Delta S$; T_t est la température de transition où les concentrations des formes 1 et 2 sont égales, elle n'existe que si ΔH et ΔS sont de même signe, c'est-à-dire si "l'état ordonné" est d'enthalpie moindre que "l'état désordonné".

Si l'on impose en outre les conditions suivantes aux enthalpies et entropies d'activation :

- les enthalpies d'activation ΔH_1 et ΔH_2 sont de signes contraires,

- l'une au moins des entropies d'activation est négative ; si par exemple $\Delta H_1 > 0$ et $\Delta H_2 < 0$, il faut que $\Delta S_2 < 0$ et $|T.\Delta S_2| > |\Delta H_2|$ de sorte que $\Delta G_2 > 0$; de plus, si $\Delta S_1 > 0$ il faut que $T\Delta S_1 < \Delta H_1$ pour que $\Delta G_1 > 0$; alors le modèle conduira aux deux prédictions suivantes [16] :

a) Il existe une température T_s où le quotient N_r/T est minimal. Ce quotient s'écrit en effet :

$$N_r/T = \frac{k}{2\pi h}\left[\exp(-\Delta G_1/RT) + \exp(-\Delta G_2/RT)\right] ,$$

d'où $$\frac{d(N_r/T)}{dT} = \frac{k}{2\pi h}\ \frac{1}{RT^2}\left[\Delta H_1 \exp(-\Delta G_1/RT) + \Delta H_2 \exp(-\Delta G_2/RT)\right]$$

et : $$T_s = \frac{\Delta H}{\Delta S + R\ \mathrm{Log}(-\Delta H_1/\Delta H_2)}$$

b) A la température de transition T_t , la quantité $\Sigma = N_r A . \frac{TC_p^2}{v}$ est maximale. Cette quantité s'écrit en effet (cf. Introduction) :

$$\Sigma = \Sigma_t \frac{4\exp(-\Delta G/RT)}{[1+\exp(-\Delta H/RT)]^2} = \frac{\Sigma_t}{ch^2(\Delta G/2RT)}$$

où Σ_t est une constante.

Nous allons montrer que les relations précédentes permettent d'expliquer les phénomènes observés, et qu'il est par suite possible de déduire des mesures les valeurs des paramètres ΔH_1, ΔH_2 , ΔS_1 , ΔS_2 , et p.

Puisque $\Delta H = T_t \Delta S$ on peut écrire ΔG sous la forme :

$$\Delta G = \Delta S . (T_t - T) \quad ,$$

la fonction Σ s'écrit alors :

$$\Sigma = \frac{\Sigma_t}{ch^2[\Delta S/2R.(1-T_t/T)]} .$$

Cette fonction est paire par rapport à la variable $(1-T_t/T)$. Si donc on porte Σ en fonction de $1/T$ la courbe obtenue sera symétrique par rapport à la verticale d'abscisse $1/T_t$. De plus ΔS sera fourni par la relation :

$$\Delta S = 2R \cdot \left| \frac{T}{T_t - T} \cdot \text{arg ch } (\Sigma_t/\Sigma)^{1/2} \right| .$$

1) Détermination de l'enthalpie et de l'entropie de réaction.

On a porté sur la Fig. 14 les valeurs expérimentales de la quantité $N_r A \cdot \frac{TC_p^2}{v}$, tirées de la Fig. 12 et normées à 1, en fonction de 1/T. On voit que, malgré un écart aux deux températures les plus basses, il est possible de faire coïncider avec les points expérimentaux une fonction Σ.

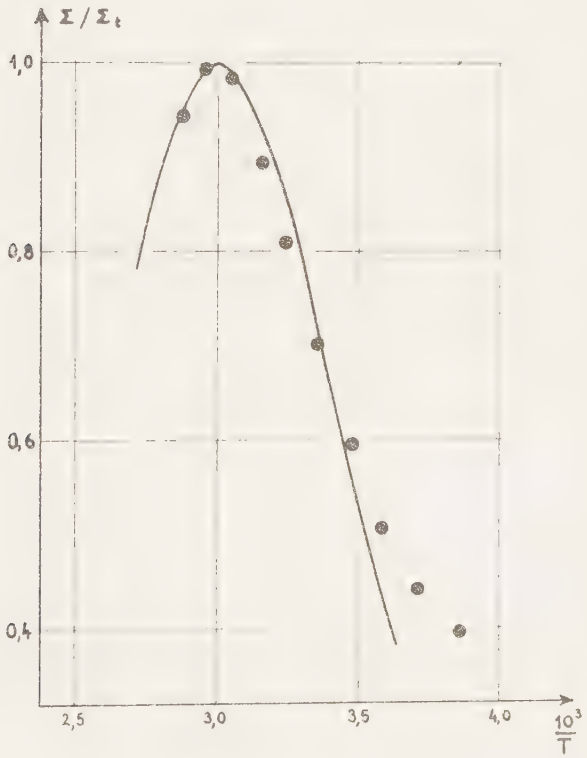


Fig.14 Détermination de T_t et ΔS.

Ce résultat permet d'attribuer les valeurs suivantes à T_t et ΔS :

$$T_t \sim 333°K \ (60°C)$$

$$\Delta S \sim 24 \text{ cal/mole/d°K}$$

desquelles on tire : $\Delta H \sim 8$ kcal/mole.

Nous pouvons ainsi décrire le phénomène : aux températures inférieures à 60°C, ΔG_1 est supérieur à ΔG_2, et "l'état ordonné" est le plus stable ; au contraire, aux températures supérieures à 60°C, ΔG_1 devient inférieur à ΔG_2, et "l'état ordonné" devient instable.

Remarquons que la fonction Σ est proportionnelle au produit des concentrations des deux formes en présence :

$$\Sigma \sim \frac{K}{(1+K)^2} = \frac{K}{1+K} \cdot \frac{1}{1+K} \ ,$$

la Fig.14 montre donc que la transition ordre - désordre n'est pas une transition très brusque, le passage d'une forme à l'autre se faisant progressivement lorsque la température augmente. Ceci indique que le système n'est pas hautement coopératif, et ne comporte donc qu'un petit nombre de chaînons, comme les résultats du chapitre II l'avaient montré.

2) Détermination de la concentration des systèmes relaxants.

Les mesures ultrasonores permettent également d'évaluer le nombre p de chaînons constituant le système relaxant. En effet, pour $T = T_t$ nous pouvons écrire :

$$p = \frac{c}{M} \cdot \frac{\pi v}{A_t N_{rt}} \cdot \frac{V\Theta^2}{C_p^2} \quad \frac{(\Delta H)^2}{RT_t} \quad \frac{1}{4}$$

d'où $p \sim 40$.

Ce nombre peut paraître excessif. Il ne signifie pas cependant que la relaxation soit due aux mouvements conjugués de quarante chaînons ; il indique seulement que les systèmes relaxants sont répartis sur la chaîne polymérique à raison de un système relaxant pour quarante chaînons. Les hypothèses permettant d'évaluer la longueur réelle du système relaxant seront formulées plus loin.

D'autre part, dans le calcul ci-dessus de p, nous avons supposé que la relaxation est purement thermique, c'est-à-dire que $\frac{\Delta V}{\Delta H} \frac{Cp}{V\Theta} << 1$. Comme la quantité $\frac{Cp}{\Delta H\Theta}$ vaut environ 5, l'erreur introduite sur p est de l'ordre de 10 $\Delta V/V$. Les mesures de dilatométrie [17], qui mettent en évidence une variation du coefficient de dilatation d'une solution de polystyrène autour de 70°C, ne montrent pas de discontinuité du volume molaire. Il semble raisonnable d'admettre que $\Delta V/V < 1$ % ; l'erreur sur

p est au maximum de 10 % dans ces conditions.

3) Détermination des enthalpies et entropies d'activation.

Pour déterminer les paramètres dynamiques, c'est-à-dire ceux qui gouvernent les vitesses de transition d'une forme à l'autre, nous disposons, d'une part, des trois relations :

$$\Delta H_1 - \Delta H_2 = \Delta H \quad ,$$

$$\Delta S_1 - \Delta S_2 = \Delta S \quad ,$$

$$\Delta H_1 - T_t \, \Delta S_1 = \Delta H_2 - T_t \, \Delta S_2 = RT_t . \text{Log} \left(\frac{kTt}{\pi h N_{rt}}\right) \quad ,$$

et, d'autre part, de la condition que N_r doit rester sensiblement constante entre - 15 et + 75°C, ainsi qu'il résulte des mesures relatées au chapitre II.

Il est ainsi possible de fixer les valeurs approximatives suivantes :

$\Delta H_1 \sim 6{,}25$ kcal/mole $\qquad \Delta S_1 \sim -5$ cal/mole/d°K

$\Delta H_2 \sim -1{,}75$ kcal/mole $\qquad \Delta S_2 \sim -29$ cal/mole/d°K

Ces valeurs des paramètres dynamiques n'entraînent qu'une variation limitée de la fréquence de relaxation en fonction de la température. La Fig. 15, où l'on a porté la variation calculée de $N_r(T)$, montre en effet que N_r reste comprise entre 30 et 43 MHz, dans le domaine de températures étudié. Les valeurs ci-dessus des paramètres dynamiques sont donc compatibles avec les résultats expérimentaux si l'on admet une incertitude d'environ ± 20% sur la détermination expérimentale de la fréquence de relaxation.

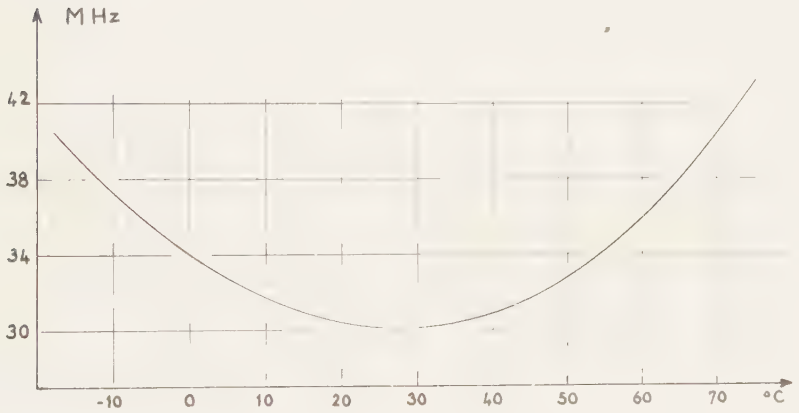


Fig. 15 Variation calculée de N_r.

4) Discussion des résultats.

Nous allons maintenant proposer un modèle moléculaire, qui semble rendre compte d'une manière satisfaisante des ré-

sultats précédents.

L'étude de REISS [18] a montré que le polystyrène en solution présente vers 70 - 80°C une transition coopérative du type ordre - désordre, attribuée par cet auteur à la disparition de la structure hélicoïdale des séquences isotactiques. (On rappelle qu'une chaîne isotactique est constituée de chaînons dont les carbones asymétriques sont tous de même signe). Cette hypothèse est étayée par de nombreux autres travaux, et l'on trouvera dans les communications [18] une bibliographie très complète de la question.

Nous admettrons donc les conclusions de REISS, et supposerons que l'état ordonné du polystyrène est constitué de courtes séquences isotactiques, ayant la forme d'une hélice à trois chaînons par tour, de pas 6,5 Å ; conformation identique à celle que présentent les parties cristallines du polymère à l'état solide.

Nous admettrons en outre que la différence d'entropie ΔS entre les deux états provient exclusivement de la multiplicité de l'état désordonné. Ceci revient à négliger une éventuelle différence d'entropie due aux occupations des niveaux de vibration et de rotation, et à supposer que le changement de configuration n'affecte par l'organisation du solvant au voisinage de la chaîne.

Il est alors possible d'évaluer la longueur des séquences ordonnées. Chacune des configurations possibles de la chaîne devant s'inscrire dans un réseau du type diamant, le nombre de complexions d'un fragment de chaîne comportant ℓ liaisons sera donné par :

$$W = 3^{k}$$

Ce nombre de complexions sera à l'origine d'une différence d'entropie $\Delta S = 24$ cal/mole/d°K si :

$$\Delta S = R \text{ Log } W = \ell R \text{ Log } 3 ,$$

d'où l'on tire : $\ell \sim 11$.

Le système relaxant comporte donc 11 liaisons, c'est-à-dire 5 à 6 chaînons.

Le polymère que nous avons étudié avait été préparé par voie radicalaire. De tels polymères sont atactiques, comme l'ont montré les plus récentes mesures de Résonance Magnétique Nucléaire [19]. La probabilité d'un enchaînement droit - gauche est donc sensiblement égale à celle d'un enchaînement droit - droit. Nous pouvons dans ces conditions calculer la fréquence le long de la chaîne des séquences comportant un nombre donné de chaînons de même signe, le problème se ramenant

à un calcul de probabilités classique (voir par exemple FELLER [20]). On trouve en particulier que les séquences comportant au moins cinq chaînons identiques sont réparties sur la chaîne à raison de une pour 32 chaînons. Cette conclusion est en accord avec nos résultats expérimentaux, qui établissent pour les systèmes relaxants une fréquence de un pour 40 chaînons. La différence de 20 - 30 % qui apparaît entre ces deux nombres n'est pas significative, si l'on prend en considération les erreurs expérimentales et les simplifications du calcul.

Nous venons de voir comment peuvent s'interpréter les valeurs expérimentales de ΔS et de p. Il est également possible de justifier la valeur de la différence d'enthalpie ΔH = 8 kcal/mole. Le calcul des énergies conformationnelles des oligomères du styrène effectué par GORIN [21] montre en effet que l'hélice est bien la conformation de moindre énergie des fragments de chaîne isotactiques ; ce calcul établit en outre qu'il doit exister, entre l'hélice et les autres conformations, des différences d'énergie pouvant atteindre une dizaine de kilocalories par mole.

L'hypothèse que nous avons considérée est donc en bon accord avec les résultats expérimentaux. On peut encore citer à l'appui de cette hypothèse deux indications :

- Plusieurs auteurs (cités dans les réf. [18]) ont montré qu'au voisinage de 50°C les noyaux benzéniques du polystyrène prennent une liberté accrue; ce phénomène correspond

bien à la disparition d'une structure hélicoïdale stabilisée par les interactions Π-Π entre phényles.

- Les mesures de CANDAU [3] ont montré qu'un polystyrène isotactique fournit une amplitude de relaxation notablement plus élevée que celle d'un polystyrène atactique. Cet effet s'interprète aisément dans le cadre de notre hypothèse, puisque les séquences hélicoïdales sont beaucoup plus nombreuses sur une chaîne isotactique que sur une chaîne atactique.

La poursuite d'une étude en fonction de la température, analogue à celle que nous avons effectuée, mais portant sur des polymères de tacticités différentes serait susceptible de confirmer notre hypothèse. Nous n'avons pas pu effectuer ces mesures, car, dans les solvants du polystyrène isotactique, les interactions solvant-polymère sont telles que la relaxation est déplacée vers les basses fréquences en dehors de notre domaine. Des progrès de la technique de mesure aux fréquences comprises entre 1 et 20 MHz. seraient féconds à cet égard.

CONCLUSION ET RESUME

Notre recherche est une application des mesures d'absorption ultrasonore à l'étude de la dynamique des changements de configuration des polymères en solution.

Des travaux antérieurs avaient montré que, entre 1 et 20 MHz, les solutions de polymères donnent lieu à une relaxation, attribuée à des changements locaux de configuration. Nous avons poursuivi cette étude, dans le domaine des fréquences comprises entre 15 et 150 MHz.

Il nous a fallu tout d'abord adapter la technique de mesure au problème posé. Les méthodes de mesure utilisées jusqu'alors n'offraient qu'une précision de l'ordre de 5%. Nous avons réalisé un appareillage permettant de mesurer les coefficients d'absorption faibles avec une précision de 1% environ, grâce à une augmentation de la sensibilité d'un facteur 10, et à une élimination soignée des causes d'instabilité des signaux mesurés. L'appareil permet en outre d'effectuer les mesures dans un domaine de températures allant de -20 à +80°C.

Ces perfectionnements de la technique nous ont permis de déterminer avec une précision satisfaisante les paramètres thermodynamiques liés à la relaxation, c'est-à-dire les enthalpies libres de réaction et d'activation, ainsi que le nombre de systèmes relaxants par chaîne polymérique.

Une première série de mesures nous a montré que, à la première relaxation, située vers 5 MHz et déjà décrite par d'autres auteurs pour le polystyrène et le polyméthacrylate de méthyle, faisait suite une deuxième relaxation située entre 20 et 40 MHz pour un grand nombre de polymères vinyliques.

En particulier, pour des solutions de polystyrène et de polyméthacrylate de méthyle, deux spectres couvrant le domaine de 1,6 à 120 MHz établissent sans équivoque l'existence de deux relaxations successives.

Nous nous sommes attachés à l'étude systématique de la seconde relaxation, située vers 35 MHz, pour les solutions de polystyrène.

Cette étude a d'abord confirmé le caractère intramoléculaire du phénomène, en établissant que la fréquence et l'amplitude de relaxation restent les mêmes pour des polymères fractionnés préparés par voie anionique aussi bien que par voie radicalaire, et dont les masses moléculaires s'échelonnent de 3.10^4 à 9.10^5. Les mesures établissent également que, aux concentrations inférieures à 5.10^{-2} g.cm^{-3}, la fréquence de relaxation est indépendante de la concentration, l'amplitude de la relaxation étant fonction linéaire de la concentration.

En outre, des mesures effectuées dans divers solvants ont montré que la fréquence de relaxation n'est pas sensible-

ment affectée par la qualité des solvants vis-à-vis du polymère.

Enfin d'autres mesures ont établi un résultat inattendu : la fréquence de relaxation reste sensiblement constante quand la température varie de -15 à + 75°C, tandis que l'amplitude passe par un maximum vers 45°C.

Le modèle habituellement utilisé pour décrire les isoméries de rotation est tout à fait inadéquat. Ce modèle décrit l'équilibre de la molécule entre deux états d'énergies différentes, le passage d'un état à l'autre nécessitant le franchissement d'une barrière de potentiel purement enthalpique. Ce modèle prédit une variation de la fréquence de relaxation d'un facteur 30 environ, dans le domaine de température étudié, en outre il ne permet pas de rendre compte du maximum de l'amplitude de relaxation.

En revanche, un modèle introduit par CERF pour décrire les transitions coopératives, permet de rendre compte quasi quantitativement des résultats expérimentaux. On envisage deux états stables, séparés par une barrière de potentiel, et l'on considère non seulement les enthalpies de réaction et d'activation, mais également les entropies correspondantes. L'intervention d'entropies est liée au caractère coopératif du changement de configuration.

Le modèle présente la particularité de conduire à un

minimum de la fréquence de relaxation, pourvu que les deux enthalpies d'activation soient de signes contraires. D'autre part, si $\Delta H = \Delta H_1 - \Delta H_2$ et $\Delta S = \Delta S_1 - \Delta S_2$ sont de même signe, il existe une température T_t où les concentrations des deux formes sont égales. L'amplitude de relaxation est maximale pour une température voisine de T_t. Les résultats expérimentaux conduisent à attribuer les valeurs suivantes aux paramètres thermodynamiques :

$$\Delta S = 24 \text{ cal/d°K/mole}$$

$$\Delta H = 8 \text{ kcal/mole}$$

$$T_t = 330°K$$

En outre, on peut estimer que les systèmes relaxants sont répartis sur la chaîne polymérique à raison de un système tous les 40 chaînons environ. Les enthalpies libres d'activation ont les valeurs approchées suivantes :

$$\Delta G_1 = 6250 + 5.T \text{ cal/mole}$$

$$\Delta G_2 = -1750 + 29.T \text{ cal/mole}$$

Plusieurs auteurs ont montré l'existence, dans les solutions de polystyrène, d'une transition ordre-désordre, vers 60-80°C, qu'ils ont attribuée à la fusion de séquences hélicoïdales, identiques à celles que présentent les portions cristallisées du polymère à l'état solide. Nous avons adopté cette transition comme modèle du phénomène que nous avons observé.

Si l'on attribue la différence d'entropie ΔS à la multiplicité de l'état désordonné, et si l'on admet que la chaîne polymérique reste inscrite dans un réseau de type diamant, on peut estimer que les systèmes relaxants sont des segments de cinq chaînons environ.

La structure hélicoïdale ne peut exister que dans les parties de la chaîne où les chaînons se suivent de manière régulière. Dans un polymère atactique tel que celui que nous avons étudié, le calcul statistique montre que des séquences isotactiques de cinq chaînons au moins sont réparties sur la chaîne à raison de une séquence tous les trente chaînons. Ce nombre est en accord satisfaisant avec le résultat cité plus haut : un système relaxant tous les quarante chaînons.

Par ailleurs, les calculs d'énergie conformationnelle justifient la différence d'enthalpie que nous avons établie expériemntalement, entre les formes désordonnées et la forme hélicoïdale.

Notre contribution a donc été de mettre en évidence par une méthode dynamique, dans les solutions de polystyrène, une transition ordre-désordre que l'on peut concevoir comme la nucléation d'une hélice dans les portions isotactiques de la chaîne. La transconformation moléculaire est ainsi caractérisée non seulement du point de vue thermodynamique, mais également du point de vue cinétique.

BIBLIOGRAPHIE

(1) CERF R., ZANA R., CANDAU S. 4e Congr.Inter.d'Acoust. Copenhague 1962 Communic.J 13

(2) CERF R., LANG J., CANDAU S. J.Polymer Sci. 7 (1964) 163

(3) CANDAU S. Ann. Phys. 9 (1964) 271

(4) ZANA R. J. Chim. Phys. 61 (1964) 1203

(5) LANG J. J. Chim. Phys. 66 (1969) 88

(6) TONDRE C., CERF R. J. Chim. Phys. 65 (1968) 1105

(7) BAUER H.J., HÄSSLER H. 6e Congr. Inter.d'Acoust.Tokyo 1968 communic. J 5-11

(8) BADER M., CERF R. Acustica 23 (1970) 31

(9) EMERY J., GASSE S., ZAREMBOVITCH A. J. Chim. Phys. 68 (1971) 393

(10) LAMB J. Physical Acoustics Vol. II Part A Acad. Press 1965

(11) ANDREAE J.H., BASS R., HEASELL E.L., LAMB J. Acustica 8 (1958) 131

(12) voir notamment Mc. SKIMMIN H.J. Physical Acoustics Vol.I Part A Acad. Press 1964

(13) OHSAWA T., WADA Y. Jap. Polym. J. 1 (1970) 465

(14) WAHL P., MEYER G., PARROD J. Europ. Polym. J. 6 (1970)585

(15) WEILL G. CR Acad. Sci. Paris C 272 (1971) 116

(16) CERF R. CR Acad. Sci. Paris C 270 (1970) 1075

(17) SCHMITT A., KOVACS A. CR Acad. Sci. Paris C 255 (1962) 677

(18) REISS C. J. Chim. Phys. 63 (1966) 1299, 1307, 1319

(19) SEGRE A.L., FERRUTI P., TOJA E., DANUSSO F. Macromolecules 2 (1969) 35

(20) FELLER W. Introduction to Probability Theory Wiley and Sons 1951

(21) GORIN S. J. Chim. Phys. 67 (1970) 885

Ce travail a fait l'objet des publications suivantes :

FÜNFSCHILLING O., LEMARECHAL P., CERF R. CR Acad. Sci. Paris C 270 (1970) 569

LEMARECHAL P. Acustica 24 (1971) 232

LEMARECHAL P., FÜNFSCHILLING O., CERF R. 7e Congr.Inter.d'Acoust. Budapest 1971 communic. 20 M 7